

PCT/JP98/03031

日 本 国 特 許 庁

06.07.98 3

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

REC'D	21 AUG 1998
WIPO	PCT

出 願 年 月 日
Date of Application:

1997年 7月 4日

出 願 番 号
Application Number:

平成 9年特許願第194791号

出 願 人
Applicant (s):

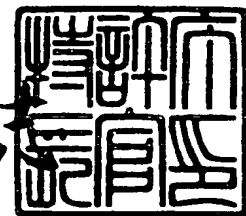
日立粉末冶金株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年 8月 7日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

伊佐山 建夫



出証番号 出証特平10-3062488

【書類名】 特許願

【整理番号】 HY701P

【提出日】 平成 9年 7月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/58
H01M 4/04
C01B 31/02 101
H01M 10/02

【発明の名称】 リチウム二次電池の負極用炭素材料およびその製造方法

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県成田市囲護台 1-6-3

【氏名】 大関 克知

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印旛郡酒々井町上岩橋 829-158

【氏名】 白髭 稔

【特許出願人】

【識別番号】 000233572

【氏名又は名称】 日立粉末冶金株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083035

【弁理士】

【氏名又は名称】 前島 肇

【電話番号】 03(3841)5861

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010168

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特平 9 - 1 9 4 7 9 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9104651

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池の負極用炭素材料およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵放出することが可能な負極用炭素材料において、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした澱粉の誘導体、粘性多糖類および水溶性のセルロース誘導体、ならびに水溶性の合成樹脂からなる群から選ばれる1つ以上の界面活性剤を、該炭素材料に対して0.01～10重量%の範囲で、該炭素材料の表面に吸着または被覆させたことを特徴とするリチウム二次電池用の負極用炭素材料。

【請求項2】 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした澱粉の誘導体、粘性多糖類および水溶性のセルロース誘導体、ならびに水溶性の合成樹脂からなる群から選ばれる1つ以上の界面活性剤を水に溶解させた水溶液中に、リチウムイオンを吸蔵放出することが可能な負極用炭素材料の粉末を投入して、攪拌し、分散処理を行った後に、処理液をろ過して処理粉と媒体とに分離し、処理粉を乾燥処理することにより、該界面活性剤を該炭素材料に対して0.01～10重量%の範囲で、該炭素材料の表面に吸着または被覆させることからなるリチウム二次電池の負極用炭素材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、リチウム二次電池に用いる負極用の炭素材料に関し、特に初期の充放電効率ならびに放電容量を向上させることが可能な炭素材料およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

リチウム二次電池の負極材料としては、充電時におけるリチウムデンドライトの針状析出を防止し得る点で、黒鉛やカーボンからなる炭素材料が実用化されている。

これらの炭素材料は、所望の粒度にするために、ジェットミルなどを用いてサ

イクロンで回収する乾式粉碎処理を施した後に、篩分けにより所定の粒度に揃えて使用する。乾式粉碎処理を施した炭素材料には、その破砕された部位で反応性に富んだ活性点が多く存在する新生面が形成される。この活性点が存在する炭素材料は、電解液の分解や不可逆的なリチウムの生成を引き起こすために、リチウム二次電池の負極用材料に要求される高容量性や高可逆性、すなわち高いクーロン効率および長期保存性に影響を及ぼして、得られる電池の特性を低下させる原因となる。

これらの問題を解決するために、特開平6-52860号公報では、実質的に $10\mu\text{m}$ 未満の黒鉛粉末を含まない負極材料にすることが開示されている。また特開平6-295725号公報では、平均粒子径を $10\sim 30\mu\text{m}$ 、比表面積（BET値）を $1\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にして、 $10\mu\text{m}$ 以下および $30\mu\text{m}$ 以上の黒鉛粒子の含有量を10%以下にする負極用の黒鉛材料が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、粒子表面に活性点が生成することは、乾式の粉碎処理を経て得られる炭素材料においては避けることができない。

また、乾式粉碎処理を行った炭素材料では、 $1\mu\text{m}$ 以下の微細な粒子も生成するが、これら微細な粒子は細くなるほど表面エネルギーが高くなるので、粉碎過程で強固に凝集した二次粒子を生成する。この二次粒子は大きいものでは数十 μm にも達するので、乾式粉碎処理による分級処理、すなわちサイクロンによる回収や篩い分けにより粒度の調整を行っても、一次粒子の大きさで粒度調整されたものではないために、微細な粒子を含有した炭素材料になる。

【0004】

【課題を解決するための手段】

この発明は、上記の課題を解決するためになされたものである。すなわち、天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB : Mesophase Carbon Micro Beads）、メソフェーズカーボンファイバー（MCF : Mesophase Carbon Fiber）などの黒鉛系材料およびカーボンからなる、リチウムイオンを吸蔵放出することが可能な負極用炭素材料において、

$C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした澱粉の誘導体、粘性多糖類もしくは水溶性のセルロース誘導体、または水溶性の合成樹脂のいずれか1つ以上からなる界面活性剤を、炭素材料に対して0.01~10重量%の範囲で、炭素材料の表面に吸着または被覆させたリチウム二次電池用の負極用炭素材料を提供するものである。

他の一つの発明は、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした澱粉の誘導体、プルランやデキストリンなどの粘性多糖類もしくは水溶性のセルロース誘導体、または水溶性の合成樹脂のいずれか1つ以上の界面活性剤を水に溶解させた水溶液中に、天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)、メソフェーズカーボンファイバー(MCF)などの黒鉛系材料およびカーボンからなる、リチウムイオンを吸蔵放出することが可能な負極用炭素材料の粉末を投入して、攪拌し、分散処理を行った後に、処理液をろ過して処理粉と媒体とに分離し、処理粉を乾燥処理することにより、界面活性剤を炭素材料に対して0.01~10重量%の範囲で、炭素材料の表面に吸着または被覆させることからなるリチウム二次電池の負極用炭素材料の製造方法を提供するものである。

すなわち、この発明は、界面活性剤を含む水溶液中にリチウムイオンを吸蔵放出することが可能な負極用炭素材料を投入し、攪拌し、分散処理を行うことにより、二次凝集している微細な炭素粒子を完全に一次粒子化させ、さらにこの炭素粒子の表面に界面活性剤を所定の量の範囲で吸着または被覆させたリチウム二次電池の負極用炭素材料、およびその製造方法を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

この発明の界面活性剤を吸着または被覆させた炭素材料は、界面活性剤を含む水溶液中に炭素材料を投入して、攪拌し、分散処理を行った処理液をろ過して処理粉と媒体とに分離し、その処理粉を乾燥処理することによって得られる。

この発明で使用される炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)、メソフェーズカーボンファイバー(MCF)などの黒鉛系材料およびカーボンからなる炭素材料が挙げられる。すなわち、正極材料、電解質およびセパレーターの組合せからなる電池の構成に応じて選択される、リチウムイオンを吸蔵放出することが可能な負極用炭

素材料の全てを用いることができる。

【0006】

また、界面活性剤としては、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした澱粉の誘導体である酢酸澱粉、リン酸澱粉、カルボキシメチル澱粉、ヒドロキシエチル澱粉などのヒドロキシアルキル澱粉類、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造としたプルランやデキストリンなどの粘性多糖類、および $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした水溶性セルロース誘導体であるカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなど、ならびに水溶性の合成樹脂である水溶性アクリル樹脂、水溶性エポキシ樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性ポリアミド樹脂などが挙げられ、これらの界面活性剤のいずれか1つ以上を水に溶解させて水溶液を作成する。

【0007】

上記の界面活性剤を溶解させた水溶液中に、前記負極用炭素材料を投入して、攪拌し、分散処理を行うと、微細な一次粒子が凝集して生成した二次粒子が水溶液中で一次粒子化すると共に、一次粒子の表面に多数存在する活性点に界面活性剤を電気的および化学的に吸着または被覆させるので、炭素の一次粒子の表面全体が界面活性剤で覆われる。

炭素の一次粒子の表面全体を覆うように、吸着または被覆させるために必要な界面活性剤の量は、炭素粒子の表面積にも依存するが、炭素材料に対し0.01～10重量%が好ましい。

【0008】

炭素材料に対する界面活性剤の吸着量または被覆量が0.01重量%未満では、界面活性剤の量として少ないために、炭素材料の表面に存在する活性点の全てを覆うことができないので、この発明の目的を達成することができない。界面活性剤の量が過少であるときは、界面活性剤を含んだ水溶液中に炭素材料を分散させることができないので、処理液中に炭素材料が浮遊しているか否かを見ることにより、界面活性剤の量が十分であるか否かの判断を容易に行うことができる。

【0009】

炭素材料に対する界面活性剤の吸着量または被覆量が増加するに従って、リチウム二次電池に用いる負極用炭素材料としての特性は良好になるが、10重量%を超えると、炭素材料本来の導電性ならびに炭素材料がリチウムを吸蔵する量が低下するため、リチウム二次電池としての特性が低下する。界面活性剤を多量に溶解させた高濃度の水溶液を用いて炭素材料を処理すると、界面活性剤の吸着量または被覆量が多くなる。この場合は、処理液をろ過して処理粉と媒体とに分離した後に、処理粉を水洗いして、過剰な界面活性剤を洗い流す工程を追加することにより、炭素材料の表面に吸着あるいは被覆させる界面活性剤の量を10重量%以下にすることができる。

このように、炭素材料に吸着または被覆させた界面活性剤の量により、得られるリチウム二次電池の特性は変化する。

なお、処理粉の乾燥処理は、吸着または被覆させた界面活性剤が熱分解を起こさない温度で行わなくてはならない。また、炭素材料の用途により、水系の塗料その他の添加剤を適用し得る場合には、処理液中に添加剤などを配合することができる。

【0010】

【実施例】

次に実施例を挙げて、この発明を詳しく説明するが、この発明は以下の実施例によって限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において、適宜変更して実施できるものである。

＜実施例1＞

水1リットルに対し、澱粉の誘導体であるリン酸澱粉を所定量加えて、溶解し、平均粒子径が $8\mu\text{m}$ の中国産リン片状黒鉛を100g投入し、ホモジナイザーで60分間攪拌し、分散処理を行った。これらの処理液を#5Bのろ紙を用いてろ過し、媒体と処理粉とに分離した。なお、試料番号13と15の試料については、ろ紙上の処理粉について水洗いを行い、中国産リン片状黒鉛に吸着または被覆させたリン酸澱粉の量を減少させた。その後、これらの処理粉を120℃の恒温槽中で、3時間乾燥して乾燥粉とし、以下の評価を行った。

【0011】

(評価方法)

(1) 炭素材料に対する界面活性剤の吸着被覆量

界面活性剤を吸着または被覆させた炭素材料（処理粉）の乾燥粉の重量（ W_1 ）およびそれを大気中において400℃で2時間加熱処理を施した炭素材料の重量（ W_2 ）から、次式により熱減耗量を算出し、炭素材料に対する界面活性剤の吸着被覆量とした。

【0012】

【数1】

$$\text{吸着被覆量} [\%] = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100$$

【0013】

(2) 単極での充放電特性

得られた乾燥粉90重量部に対して、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン樹脂10重量部を混合してペーストを作成し、厚さ18 μm の圧延銅箔上にドクターブレードを用いて200 μm の厚さにペーストを塗布し、60℃の温風乾燥機中で3時間乾燥した後、圧力0.5 t/cm²でプレスして、圧延銅箔上に膜厚100 μm の炭素皮膜を形成した。この炭素皮膜を圧延銅箔と共に2 cm×2 cmの大きさに切り出して電極とし、対極と参照極に金属リチウムを用いて、3極セルを組み立てた。なお、電解液はエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の1：1の混合溶媒に、支持電解質としてLiPF₆を1モル溶解させたものを用いた。

この3極セルに充放電を行って、充電容量、放電容量を測定し、次式によりクーロン効率を算出した。なお、充放電は、0.1 mA/cm²の定電流で行い、電位範囲は0～2 Vとした。

【0014】

【数2】

$$\text{クーロン効率} [\%] = (\text{放電容量} / \text{充電容量}) \times 100$$

【0015】

(3) 電池としての保存特性

アルミ箔にLiCoO₂を塗布したものを正極、(2)で作製した電極を負極とし

、電解液も(2)と同様のものを用いて、モデルセルを組み立てた。組立て充電後、0.2Cの電流密度で放電量(Cap₁)を測定した。また、満充電状態のモデルセルを40℃の環境下で3カ月間放置をしたものについても、0.2Cの電流密度で放電量(Cap₂)を測定し、次式により容量保持率を算出した。

【0016】

【数3】

$$\text{容量保持率} [\%] = (\text{Cap}_2 / \text{Cap}_1) \times 100$$

【0017】

乾燥した処理粉の性状ならびにこれらの処理粉を用いた評価の結果を表1に示す。中国産リン片状黒鉛に対する、リン酸澱粉の吸着被覆量が0.01重量%未満の未処理粉(試料番号10)ならびに処理粉(試料番号11)では、充放電容量の比(クーロン効率)が80%未満であり、また、容量保持率も70%程度である。これに対し、リン酸澱粉の吸着被覆量が0.01重量%に近付き、さらにそれより増加すると(試料番号12~15)クーロン効率は90%前後となる。しかしながら、吸着被覆量が14.5重量%(試料番号16)の場合には、充電容量、放電容量ともに著しい低下が見られた。

【0018】

【表1】

試料 番号	リン酸澱粉 配合量 [g]	吸着被覆量 [重量%]	容量 [mAh/g]		クーロン 効 率 [%]	容 量 保持率 [%]
			充 電	放 電		
10	—	—	437	328	75	69
11	0.008	0.007	434	330	76	70
12	0.01	0.009	389	338	87	78
13	1.0	0.53	390	351	90	80
14	5.0	4.9	379	345	91	80
15	30	10.0	382	336	88	82
16	15	14.5	334	277	83	82

【0019】

＜実施例2＞

水1リットルに対し、粘性多糖類のプルランを所定量加えて、溶解し、平均粒子径が $9\mu\text{m}$ の人造黒鉛を100g投入し、ホモジナイザーで30分間攪拌し、分散処理を行った。これらの処理液について孔径 $0.2\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いてろ過し、媒体と処理粉とに分離した。なお、試料番号25についてはメンブレンフィルター上の処理粉について水洗いを行い、人造黒鉛の表面に吸着または被覆させたプルランの量を減少させた。その後、これらの処理粉を凍結乾燥法で乾燥粉とし、実施例1と同様に評価を行った。

処理粉へのプルランの吸着被覆量の実測値ならびにそれぞれの処理粉を用いて行った評価の結果を表2に示す。炭素材料が人造黒鉛の場合でも、界面活性剤のプルランの吸着被覆量が0.01重量%未満（試料番号20、21）のものは充電容量と放電容量との比が大きく（クーロン効率が小）、実用的な負極用炭素材料ではないのに対し、プルランの吸着被覆量が0.015重量%（試料番号22）から9.4重量%（試料番号25）では放電容量が増加して、充放電の容量の差が小さくなり、電池としての特性向上が期待される。

【0020】

【表2】

試料 番号	プルラン 配合量 [g]	吸着被覆量 [重量%]	容量 [mAh/g]		クーロン 効 率 [%]	容 量 保持率 [%]
			充 電	放 電		
20	—	—	384	311	81	72
21	0.009	0.008	386	313	81	72
22	0.02	0.015	392	345	88	80
23	0.5	0.48	388	357	92	83
24	3.0	2.9	382	359	94	84
25	11.0	9.4	385	354	92	84
26	11.0	10.6	305	268	88	80

【0021】

＜実施例3＞

水1リットルに対し、水溶性セルロースの誘導体であるヒドロキシエチルセルロース（HEC）を所定量加えて、溶解し、平均粒子径が $6\mu\text{m}$ の黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB）を100g投入し、プロペラ型攪拌機で60分間攪拌し、分散処理を行った。これらの処理液についてスプレードライヤーを用いて乾燥粉とし、実施例1と同様に評価を行った。

処理粉へのHECの吸着被覆量の実測値ならびにそれぞれの処理粉を用いて行った評価の結果を表3に示す。炭素材料が黒鉛化MCMBの場合でも、界面活性剤のHECの吸着被覆量が0.01重量%未満（試料番号30、31）のものは充電容量と放電容量との比が大きい（クーロン効率が小）のに対し、HECの吸着被覆量が0.01重量%から10重量%の範囲にある（試料番号32～35）ものでは放電容量が増加して、充放電の容量の差が小さくなり、電池としての特性向上が期待される。

【0022】

【表3】

試料 番号	ヒドロキシエ チルセルロー ス（HEC） 配合量 [g]	吸着被覆量 [重量%]	容量 [mAh/g]		クーロン 効 率 [%]	容 量 保持率 [%]
			充 電	放 電		
30	—	—	286	240	84	75
31	0.01	0.009	295	242	82	75
32	0.02	0.018	281	250	89	82
33	1.5	1.4	287	267	93	86
34	7.0	6.8	287	270	94	88
35	10.0	9.9	287	270	94	88
36	15.0	14.7	246	219	89	86

【0023】

＜実施例4＞

澱粉の誘導体である酢酸澱粉と水溶性合成樹脂のアクリル樹脂を重量比で1:1で混合し、水1リットルに対して所定量を加えて、溶解し、ピッチコークスを100g投入し、ホモジナイザーで120分間攪拌し、分散処理を行った。これらの処理液について#5Bのろ紙を用いてろ過し、媒体と処理粉とに分離した。その後、これらの処理粉についてスプレードライヤーを用いて乾燥粉とし、実施例1と同様に評価を行った。

処理粉への界面活性剤の吸着被覆量の実測値ならびにそれぞれの処理粉を用いて行った評価の結果を表4に示す。炭素材料がピッチコークスの場合でも、界面活性剤の吸着被覆量が0.01重量%未満（試料番号40、41）のものは充電容量と放電容量との比が大きい（クーロン効率が小）のに対し、界面活性剤の吸着被覆量が0.01重量%から10重量%の範囲にある（試料番号42～45）ものでは放電容量が増加して、充放電の容量の差が小さい。

【0024】

【表4】

試料 番号	酢酸澱粉 + アクリル樹脂 配合量 [g]	吸着被覆量 [重量%]	容量 [mAh/g]		クーロン 効 率 [%]	容 量 保持率 [%]
			充 電	放 電		
40	—	—	340	250	74	78
41	0.01	0.009	338	250	74	79
42	0.02	0.018	350	280	80	89
43	1.5	1.4	366	300	82	89
44	7.0	6.8	351	305	87	90
45	10.0	9.9	341	300	88	88
46	15.0	14.7	235	200	85	86

【0025】

【発明の効果】

この発明のリチウム電池用炭素材料は、界面活性剤を表面に吸着または被覆させたので、充放電効率（クーロン効率）に優れ、かつ容量保持率が高く、これを

特平 9－194791

用いることにより、長期保存性および高放電容量のリチウムイオン二次電池が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウム二次電池の充放電効率および容量保持率を向上させることができる負極用炭素材料およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 リチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極用炭素材料の表面に、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とする澱粉の誘導体、粘性多糖類および水溶性のセルロース誘導体、ならびに水溶性の合成樹脂の群から選ばれる1つ以上の界面活性剤を、炭素材料に対して0.01～10重量%の範囲で、吸着または被覆させたことを特徴とするリチウム二次電池用の負極用炭素材料、およびその製造方法。

【選択図】 なし

特平 9-194791

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000233572

【住所又は居所】 千葉県松戸市稔台520番地

【氏名又は名称】 日立粉末冶金株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100083035

【住所又は居所】 東京都台東区上野7-10-8 図師ビル前島国際
特許事務所

【氏名又は名称】 前島 肇

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000233572]

1. 変更年月日 1990年 8月23日

[変更理由] 新規登録

住 所 千葉県松戸市稔台520番地

氏 名 日立粉末冶金株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)